



特 許 願

昭和50年6月20日

2000円

(2000円) 特許庁長官 斎藤 英 雄 殿

1. 発明の名称

染 毛 剤

2. 発 明 者

住 所 神奈川県横浜市港南区上大岡町735番地  
氏 名 伊 藤 晃 一 (ほか 4名)

3. 特許出願人

住 所 東京都中央区銀座7丁目5番5号  
名 称 (195) 株式会社 資 生 堂  
代表者 福 原 信 和

4. 代 理 人

郵便番号 104

住 所 東京都中央区銀座7丁目5番5号  
株式会社 資 生 堂 内  
氏 名 (7209) 弁理士 田 所 昭 男  
(電話番号 東京(572)5111)  
50 076106

方式



明 細 書

1. 発明の名称

染 毛 剤

2. 特 許 請 求 の 範 囲

酸性染料、含金属染料及び反応性染料から選ばれる染料に1-フェニル-1、2-エタンジオール、0-モノカルベトキシ-1、3-プロパンジオール、γ-ブチロラクトン、δ-バレロラクトン、α-メチル-γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン及びβ-メチル-γ-ブチロラクトンから選ばれる1種又は2種以上の染色効果促進物質1~60%を配合することを特徴とする染毛剤。

3. 発明の詳細な説明

本発明は酸性染料、含金属染料及び反応性染料に対し、従来用いらなかった新規な染色効果促進物質(染色助剤)を単独又は混合して用いたり或は公知の染色助剤に加えて用い、染料の種類に応じ染色効果高く、且つ安全性の高い染毛剤を得ることに係る。

①9 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 51-151341

④3公開日 昭51.(1976)12.25

②1特願昭 50-76106

②2出願日 昭50.(1975)6.20

審査請求 有 (全5頁)

庁内整理番号

2115 46

⑤2日本分類

21 C4

⑤1 Int. Cl?

A61K 7/13

2

従来、最も汎用されている染毛剤には酸化染料を用いた永久性染毛剤が提供されているが、パラフェニレンジアミン等の染料中間体については特異体質の人に対して感作性を示すことはよく知られており、また施術条件もアルカリ下に過酸化水素を作用させるため、扱い方如何では一次皮膚刺激性を示す危険性をもつものである。

又、従来、溶剤染色法を用いた染毛剤が開発されていたが概して不快臭を伴うものが多く、また更に染色力も十分でない。

本発明等は、鋭意研究した結果、毒性や皮膚に対して影響が少なく、原料臭も緩和で、しかも酸性染料、含金属染料及び反応性染料に対し、市広く染色促進効果を発揮する一種の化合物があることを見出し、これらと各々の染料とを組み合わせる染色機能のすぐれた染毛剤を得たのである。

即ち、本発明には、酸性染料、含金属染料及び反応性染料に酸性条件下で染色効果促進物質として1-フェニル-1、2-エタンジオール(スチレングリコール)、0-モノカルベトキシ-1、3

ープロバンジオール、ーブチロラクトン、ーバレロラクトン、ーメチルーブチロラクトン、ーバレロラクトン及びーメチルーブチロラクトンより選ばれる1種又は2種以上と必要によっては既知の染色効果促進物質（染色助剤）例えばベンジ<sup>W</sup>アルコールなどを併用することにより、染色効果のすぐれたしかも不快臭なく頭髪や頭皮に対して作用の緩和な染毛剤を得ることができたのである。

これらは、従来の染毛剤と異なり、一液式で且つ皮膚に近いpHで染毛の目的を達成することができると。

本発明に用いられる酸性染料の種類は、トリフェニルメタン染料、アゾ染料、キノリン染料、アクリジン染料、アジン染料、オキサジン染料、インジゴイド染料、アントラキノロン染料、スチルベン染料及びチアゾール染料である。

含金属染料（1：2型）の種類はアイゼンオールカラー（例えばブルーニューコンク、保土ヶ谷化学）、アミクロームライトカラー（例えばオ

特開 昭51-151341 (2)

レンジRL、ユジーヌ・クールマン社）、イルガラシカラー（例えばルビンRL、チバガイギー社）、イソラン（例えばグレイBBS、バイエル社）、カラカラシ（例えばブルーブラックHL、日本化薬）、ラナファースト（例えばブラックBOL、三井化学）、ラナシン（例えばカーボンBI、サンド社）、ラニール（例えばブラックBO、ブラウンBO、住友化学）、レバラン（例えばダークブラウンK-TL、バイエル社）、オルトラン（例えばブラックQSP、BASF社）、レマランファースト（例えばダークブラウンBR-コンク、ヘキスト社）から選ばれる。

又、反応性染料について活性基別に記述する。

- 1) ジクロルトリアジニル基を持つコールド基  
(例) プロシオンM (IOI社)  
ミカシオン (日本化薬、三栄化成)
- 2) クロルトリアジニル基を持つホット型  
(例) プロシオンH (IOI社)  
シバクロン (チバガイギー社)

#### 3) トリアジニル基を持つもの

- (例) ドリマレン (サンド社)  
リアクトン (チバガイギー社)

#### 4) ビニルスルホン基を持つもの

- (例) レマゾール (ヘキスト社)  
レバフィックス (バイエル社)  
カバライト (デュボン社)  
ラナゾール (チバガイギー社)  
セルバゾール (三井化学)  
スミフィックス (住友化学)

染色度の効果判定は染色布の染色度をもって行うが、試験布（ウールスワッチ）としてJISL0805印染モスリンを用い、測定器は分光光度計（東芝製のカラーコンピュータ）を用いて染色布のX、Y、Zを得、色彩学で色を表わす位置し、a、b、値に置換する。このL、a、b、値と主観的な口度を表わすゴッドラブ（God Love）の修正式（色相による修正のない色口度指数）

$S' = \sqrt{16(100-L)^2 + a^2 + b^2}$  からS'を求め、染色度の効果判定に用いた。

以下に代表的染料との組合せでの効果の例を示す。（※は重量分率を示す）

#### (1) 反応性染料の例

(染浴) 染料(レマゾールレッドR-B)	1.0 g
クエン酸	0.15
染色効果促進物質	X (最適値)
イオン交換水	100-X

染浴は、イオン交換水に攪拌下に染色効果促進物質を添加溶解し、この溶液に反応性染料（レマゾールレッドR-B）を加え、クエン酸でpH-3とする。

この染浴を40℃恒温に保ち、試験布を30分間浸漬して染色布を得る。

染色布は前述した方法で褪色し、S'の値を得て、染色度の比較評価を行う。

使用される染色効果促進物質は下記の表1から選ばれる。

表 1

染色効果促進物質	S'
上記染浴中染色効果促進物質無添加	250
※ベンジルアルコール4%添加	278
1-フェニル-1,2-エタンジオール13%添加	282
(1-フェニル-1,2-エタンジオール10% +ベンジルアルコール3%添加)	310

※4%以上では溶解しない。

## (2) 酸性染料の例

(染浴) 染料(アマランス)	1.0%
クエン酸	0.15%
染色効果促進物質	X(最少量)
イオン交換水	100-X

染色条件は(1)の例に準ずる。

表 2

染色効果促進物質	S'
上記染浴中染色効果促進物質無添加	270
ベンジルアルコール4%添加	303
γ-ブチロラクトン20%添加	310
(γ-ブチロラクトン10%+ベンジルアルコー ル2%添加)	321

(染浴) 反応性染料	1.0%
クエン酸	0.15%
染色効果促進物質	X(最少量)
イオン交換水	100-X

7

特開昭51-151341 (3)

## (3) 1:2型含金属染料の例

(染浴) 染料(ラニールブラックB0)	0.25%
クエン酸	0.1
染色効果促進物質	X(最少量)
イオン交換水	100-X

染色条件は(1)の例に準ずる。

表 3

染色効果促進物質	S'
上記染浴中染色効果促進物質無添加	213
ベンジルアルコール4%添加	245
β-メチル-γ-ブチロラクトン20%添加	288
(β-メチル-γ-ブチロラクトン5%+ ベンジルアルコール2%添加)	323

次に代表例として、1-フェニル-1,2-エタンジオール及びγ-ブチロラクトンの反応性染料に示した染料に示した効果促進作用を濃度との関連を第1図に示す。

使用される染浴は次のとおりである。

次に実施例によって本発明を更に詳細に説明する。

## (実施例-1)

反応性染料(レマゾールレッドR-B)	1.0%
1-フェニル-1,2-エタンジオール	12.0%
クエン酸	0.15%
ヒドロキシエチルセルローズ	0.2%
イオン交換水	47.55%

イオン交換水にスチレングリコールを溶解させた水溶液にヒドロキシエチルセルローズを徐々に添加攪拌する。この溶液に反応性染料(レマゾールレッドR-B)を加えクエン酸でpH-3付近に調節して赤色染毛剤を得る。

これらは、黒毛中のメラニン色素と結合して美しいオーバーン系ファッションカラーを示す。

## (実施例-2)

反応性染料(セルマゾール・ブラック・B)	1.5%
O-モノカルベトキシ-1,3-プロパンジオール	5.0%
γ-バレロラクトン	17.0%
クエン酸	0.5%
ヒドロキシエチルセルローズ	0.3%

イオン交換水 75.9 %  
 実施例(1)に準じた方法で調製し黒色の染毛剤を得る。

(実施例-3)

酸性染料(黒色401号) 0.5 %  
 " (褐色201号) 0.3 %  
 γ-ブチロラクトン 20.0 %  
 クエン酸 1.5 %  
 ヒドロキシエチルセルローズ 0.5 %  
 イオン交換水 77.4 %

イオン交換水にγ-ブチロラクトンを添加混合した溶液に徐々にヒドロキシエチルセルローズを添加攪拌し、粘稠液を得る。

この溶液に酸性染料を加え、クエン酸でpH-3にして、白髪染め用の染毛剤を得る。

(実施例-4)

酸性染料(赤色213号) 0.5 %  
 " (黄色203号) 0.1 %  
 " (黒色401号) 0.03 %  
 スチレングリコール 8.0 %

ヒドロキシエチルセルローズ 0.3 %  
 イオン交換水 89.22 %  
 イオン交換水に<sup>0</sup>-モノカルベトキシ-1,3-プロパンジオールを溶解し含金属染料を添加攪拌した後、クエン酸でpH-3にして、黒色の白髪染めを得る。

(実施例-7)

1:2含金属染料(ラニールブラウン3B) 0.1 %  
 " (ラニールブラックBQ) 0.02 %  
 γ-バレロラクトン 20.0 %  
 ベンジルアルコール 2.0 %  
 クエン酸 0.3 %  
 ヒドロキシエチルセルローズ 1.0 %  
 イオン交換水 76.58 %

実施例-6に準じた方法で調製し、ブラウン系のファッションカラーを得る。

(実施例-8)

1:2含金属染料(カラヤンブラックBGL) 1.5 %  
 " (カラヤンブラウンGL) 0.3 %  
 1-フェニル-2,2-エタンジオール 6.0 %  
 γ-ブチロラクトン 10.0 %

11

特開2051-151341 (4)

ベンジルアルコール 2.0 %  
 クエン酸 1.0 %  
 イオン交換水 88.37 %

実施例-3に準ずる方法で調製し、赤褐色系のファッションカラーを得る。

(実施例-5)

酸性染料(黄色5号) 0.2 %  
 " (青色2号) 0.05 %  
 スチレングリコール 10.0 %  
 γ-ブチロラクトン 10.0 %  
 クエン酸 1.0 %  
 ヒドロキシエチルセルローズ 0.3 %  
 イオン交換水 78.44 %

実施例-3に準ずる方法で調製し、赤褐色系のファッションカラーを得る。

(実施例-6)

1:2含金属染料(ラニールブラックBQ) 0.15 %  
 " (ラニールブラウン3B) 0.03 %  
 0-モノカルベトキシ-1,3-プロパンジオール 10.0 %  
 クエン酸 0.3 %

13

α-メチル-γ-ブチロラクトン 3.0 %  
 クエン酸 1.0 %  
 ヒドロキシエチルセルローズ 0.3 %  
 イオン交換水 77.9 %

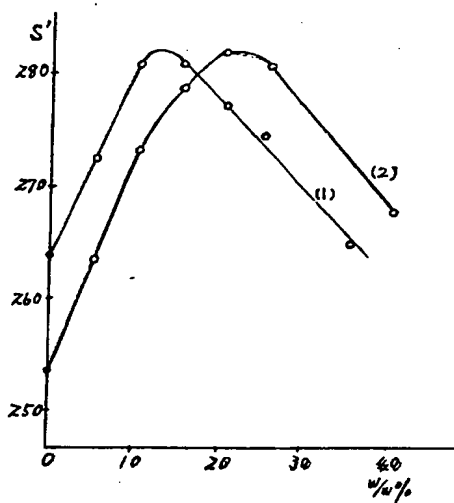
実施例-6に準じた方法で調製し、黒色系の染毛剤を得る。

4. 図面の簡単な説明

第一図は本発明で用いられる代表的な染色効果促進物質の(1)1-フェニル-2,2-エタンジオールと(2)γ-ブチロラクトンの添加量と色濃度指数S'の関係を示すものである。

特許出願人 株式会社 資生堂  
 代理人 田所昭男

第一図



特開 昭51-151341 (5)

添付書類の目録

- |             |    |
|-------------|----|
| (1) 明細書     | 1通 |
| (2) 図面      | 1通 |
| (3) 願書(副本)  | 1通 |
| (4) 委任状     | 1通 |
| (5) 出願審査請求書 | 1通 |

前記以外の発明者

住所	神奈川県横浜市戸塚区露岡町2483番71号
氏名	尾沢 隆也
住所	神奈川県横浜市港北区日吉本町2200番地
氏名	西崎 昌弘
住所	東京都豊島区駒込4丁目13番8号
氏名	田中 崇男
住所	神奈川県横浜市神奈川区西町4丁目944番地
氏名	堀川 弘毅